

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-157622

(43) 公開日 平成6年(1994)6月7日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 2/50	MDN	7442-4 J		
G 0 3 F 7/028				
7/029				

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平4-339688

(22) 出願日 平成4年(1992)11月26日

(71) 出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72) 発明者 田中 穂積

東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋イン
キ製造株式会社内

(54) 【発明の名称】 感光性組成物

(57) 【要約】

【目的】 光カチオン重合性モノマー光ラジカル重合性モノマー、光カチオン重合性モノマーを用いて、紫外線(200~450)nmを照射することによりハイブリッドな重合体あるいは架橋化合物を提供する。

【構成】 カチオン重合性不飽和ビニル化合物(A)、重合性不飽和ビニル化合物(B)、オニウム塩化合物(C)、及び光重合開始剤(D)からなる200~450nmの紫外線により光重合することを特徴とする感光性組成物。

【効果】 200~450nmの紫外線を照射することにより、重合あるいは硬化反応を起こす。このことから、新しいハイブリッドタイプの紫外線感光性材料を簡便に得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 カチオン重合性不飽和ビニル化合物 (A)、重合性不飽和ビニル化合物 (B)、オニウム塩化合物 (C)、及び光重合開始剤 (D) からなる200～450 nmの紫外線により光重合することを特徴とする感光性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、紫外線 (200～450 nm) で重合する複合系感光組成物に関するものである。さらに詳しくは紫外線照射により、オニウム塩化合物と可視光増感色素により生成するカチオン重合開始剤とラジカル開始剤により、それぞれカチオン重合性不飽和化合物はカチオン重合し、重合性不飽和ビニル化合物はラジカル重合する2種の異なる重合反応が同時に、あるいは後加熱などの処理により重合が起こり、重合物あるいは架橋生成物を与える重合開始剤を含むことを特徴とする紫外線感光性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 カチオン重合性不飽和ビニル化合物 (ビニルエーテル化合物など) は、基材に対して接着性が良くなるなどのために、他のビニルモノマーと共重合させ接着剤として用いられている。一般的には、ルイス酸系触媒を用いて加熱重合法にて合成されている。

【0003】 またアクリル系ビニルモノマー類は、光増感剤の存在下で紫外線重合あるいは紫外線硬化することは、既によく知られている。これは紫外線 (UV) 硬化インキなどに広く利用されている。これらUV硬化性あるいは重合性モノマーは、重合あるいは架橋時に非常に大きく収縮し、基材からの剥がれを生じる。またビニルエーテル化合物は、オニウム塩化合物の存在下で紫外線硬化あるいは重合することはP-E SUNDELL, S. JONSSON, and A. HULT: J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 29, 1525 (1991) に報告されている。これは紫外線 (400 nm以下の波長) を用いたジビニルエーテルの紫外線カチオン重合反応に関するものである。

【0004】 この系は、光ラジカル重合性モノマー、光カチオン重合性モノマー、光重合開始剤オニウム塩化合物と溶剤にて構成されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような従来の光開始剤組成物や光感光性組成物が有する欠点を克服し、200～450 nmの紫外線光の光に感応し、重合反応や光架橋反応を起こし基材やフィルムによく接着する、あるいは硬化特性に優れた高感度な紫外線重合性あるいは紫外線硬化性組成物を提供することを目的としてなされた物である。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、以上の諸点を考慮し、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、本

発明に至った。

【0007】 すなわち、第一の発明は、カチオン重合性不飽和ビニル化合物 (A)、重合性不飽和ビニル化合物 (B)、オニウム塩化合物 (C)、及び光重合開始剤 (D) からなる200～450 nmの紫外線により光重合することを特徴とするものである。以下に詳細に説明する。

【0008】 オニウム塩化合物 (C) の光分解で生成したルイス酸により、カチオン重合性不飽和ビニル化合物 (A) が、カチオン重合反応を引き起こし重合あるいは、架橋反応が起こる。

【0009】 また光重合開始剤 (D) とオニウム塩化合物 (C) の光照射で生成するラジカルによるビニルモノマーのラジカル重合反応、カチオン重合反応が起こり重合あるいは架橋が起こるものである。これは2種の異なる重合反応が同時あるいは同じ反応の場で起こることであり、新しいハイブリッドタイプ (複合型) の紫外線感光性組成物である。

【0010】 カチオン重合性不飽和ビニル化合物 (A) には、特に制限はなく、例えばエチレングリコールジビニルエーテル、エチレングリコールモノビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールモノビニルエーテル、ネオペンチルグリコールジビニルエーテル、ネオペンチルグリコールモノビニルエーテル、グリセロールジビニルエーテル、グリセロールトリビニルエーテル、トリメチロールプロパンジビニルエーテル、トリメチロールプロパンモノビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ジグリセロールトリビニルエーテル、ソルビトールテトラビニルエーテル、アリルビニルエーテル、4-ビニルエーテルスチレン、ヒドロキノンジビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、などのアリールビニルエーテル類やt-ブチルビニルエーテルなどのアルキルビニルエーテル類でビニルエーテル基を有する化合物、あるいは水酸基をビニルエーテル変性したモノマーやポリマー類、その他スチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼン、ポリブタジエンなどのジエン系ポリマー類、ビニルカルバゾールなどのカチオン重合性能を有するモノマーあるいはポリマー類で単独あるいは数種類混合して用いても差し支えない。

【0011】 重合性不飽和ビニル化合物 (B) としては、とくに制限はなく例えば、分子中にエチレン性不飽和結合を1個以上有するプレポリマーおよび (または) モノマーが使用される。プレポリマーの例としては、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエーテルアクリレート、ポリオールアクリレート、メラミンアクリレート、ポリエステルメタアクリレート、エポキシメタアクリレート、ウレタンメタアクリレート、ポリエーテルメタアクリレート、ポリオールメタアクリレート、メラミンメタアクリ

3

レート、不飽和ポリエステル樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリペンテネマー樹脂等である。また、モノマーの例としては、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールモノアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールモノアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタアクリレート、エチレングリコールモノメタアクリレート、プロピレングリコールジメタアクリレート、プロピレングリコールモノメタアクリレート、ジエチレングリコールジメタアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、その他のビニルモノマー類、例えばスチレン、シクロヘキセン、ジビニルベンゼン、 α -メチルスチレン、 n -ヘキセン、アクリロニトリル、 N -ビニルピロリドン、酢酸ビニル、ブタジエン類、その他ジエン系ポリマー類、ポリブタジエン、ポリペンテネマー、不飽和ポリエステル、不飽和ポリエーテル、不飽和ポリウレタン等の化合物などであり、単独あるいは混合して用いても差し支えない。

【0012】オニウム塩化合物(C)としては、一般にルイス酸のオニウム塩を挙げることが出来る。ルイス酸のジアゾニウム塩、ルイス酸のヨウドニウム塩、ルイス酸のスルホニウム塩が用いられる。これらの化合物の一例として四フッ化ホウ素のフェニルジアゾニウム塩、六フッ化リンのジフェニルヨードニウム塩、六フッ化アンチモンのジフェニルヨードニウム塩、六フッ化ヒ素のトリ-4-メチルフェニルスルホニウム塩、四フッ化アンチモンのトリ-4-メチルフェニルスルホニウム塩、アセチルアセトンアルミニウム塩とオルトニトロベンジルシリルエーテル混合体、フェニルチオピリリウム塩、六フッ化リンアレン-鉄錯体、でありこれに限定されることはなく光反応にてルイス酸とラジカルを生成する化合物であれば用いることが出来る。

*

ジエチレングリコールジビニルエーテル
トリメチロールプロパントリアクリレート
トリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロホスフェイト
ベンゾフェノン
ポリ-N-ビニルカルバゾール
ジオキサン

15部
25部
5部
5部
10部
400部

上記組成からなる感光液を50×50×2mmのガラス板上に、感光液乾燥後の膜厚が10 μ mとなるように4MILアブリケーターを用いて塗布し、乾燥後、ポリビニルアルコールにて表面処理を行い酸素保護層を形成させた後、感光板を作成した。オゾンレスタイプ紫外線照射
ポリ-メチルメタアクリレート

4

*【0013】重合開始剤(D)としては、200~450nmの波長の光を照射することによりラジカル重合する光開始剤であれば用いることができる。代表例としては、ベンゾインエーテル系としては、例えばベンジル、ベンゾイン、ベンジルアルキルケタノール、アセトフェノン系としては2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、 p - t -ブチルトリクロロアセトフェノン、 p -ジメチルアミノアセトフェノン、ベンゾフェノン系としてはベンゾフェノン、4-クロロベンゾフェノン、 o -ベンゾイル安息香酸、4-4'-ジアルキルアミノベンゾフェノン、チオキサントン系としてはチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-アルキルチオキサントン、その他として2-アルキルアントラキノンなどがあるが、これらに限定する必要はなく、紫外線によるラジカル重合反応が開始するものであればよく、またこれら光重合開始剤を2種類以上混合して用いることができる。本発明の感光性組成物には、必要に応じて通常の染料、顔料、添加剤、樹脂化合物、禁止剤等や適当な希釈溶剤を加えても差し支えない。

【0014】本発明の感光性組成物の各添加量に関しては、光重合するに適した重量部であればよく、その量に関しては特に限定するものでない。また本発明に関して必要に応じて用いる希釈溶剤としては、紫外線感光性組成物を溶解あるいは分散する溶剤であれば使用することが出来る。

【0015】本発明に必要に応じて用いる樹脂化合物としては、ポリスチレン、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルアルコール、ポリビニルクロライド、ポリ酢酸ビニル、ナイロン樹脂、ポリエステル樹脂、その他ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリビニル系ポリマー類など溶剤、または水可溶または溶剤あるいは水分散可能な樹脂なら用いることが出来る。

【0016】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこの例に限定されるものでない。なお、例中「部」とは重量部を示す。

【0017】実施例1

射装置にて80W/cm(1灯)、5/minの条件で、紫外線照射し、照射後30分間100℃で後処理した後ジオキサンで現像した結果、未反応部はほとんどなく、ガラス基板上に硬化フィルムがえられた。

【0018】実施例2

5	6
(東京化成工業(株)社製)	50部
イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性トリ アクリレート	
(商品名アロニックスM-315、東亜合成化学社製)	40部
ジエチレングリコールジビニルエーテル	20部
チオキサントン	5部
ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート	5部
ジオキサン	400部
実施例1と同様にガラス板上に10 μ mの膜厚になるように塗布乾燥後、オゾンレスタイプ紫外線照射装置にて80W/cm(1灯)、5/minの条件で、紫外線照射し、照射後20分間120℃で後処理した後ジオキサンで現像した結果、不溶部が得られた。光硬化物は、ジ*	*オキサン、トルエン、エタノールに不溶であった。この場合はビニルエーテル基のカチオン重合とアクリルモノマーのラジカル反応が同時に反応の系内で起こったものと推測できる。
ジエチレングリコールジビニルエーテル	20部
フェニルビニルエーテル	10部
エチレングリコールジアクリレート	20部
アロニックスM-315	40部
ミフィラーズケトン(ニッソキュア MAPB)	5部
ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート	5部
上記組成物を高速攪拌機で攪拌・混合して感光性組成物を得た。得られた乾燥膜をビニルアルコールで酸素保護膜を形成した後、この組成物を実施例2と同様に紫外線照射装置にて80W/cm(1灯)、5/minの条件※	【0019】実施例3 ※でのライン照射し、露光後100℃の熱処理を行った後、現像を行うことによりより強固な硬化フィルムを得ることができた。
ジエチレングリコールジビニルエーテル	10部
ジビニルベンゼン	5部
アロニックスM-315	30部
ベンゾイルメチルエーテル(ニッソキュア MBO)	5部
ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート	5部
ビスフェノール-A-ジアリレート	10部
ポリ-N-ビニルカルバゾール	20部
ポリメチルメタアクリレート(PMMA)	16部
ジオキサン	400部
上記感光性組成物を厚さ2mmの硬質ガラス板上にスピーナで乾燥後の膜厚1 μ mになるように塗布した。キセノンランプで365nmの波長の光を255mJ/cm ² の露光量で照射しスポットパターン像を描いた後、120℃で30分間熱処理後ジオキサン溶液で現像処理し、スポットパターン像を得る事が出来た。この場合は★	★カチオン重合反応とラジカル重合が同時に起こることが推察できるまたラジカル共重合とビニルエーテルのカチオン単独重合が起こっていると推定されるが反応メカニズムは明確でない。
ジエチレングリコールジビニルエーテル	30部
アロニックスM-315	30部
4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン	5部
ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート	5部
ポリメチルメタアクリレート	15部
トルエン	115部
上記感光性組成物をアルミ板の上に乾燥膜厚がスピーナで5 μ mになるように塗布し、ポリビニルアルコールにて表面コートして乾燥後、365nmの波長のキセノンランプで露光量250mJ/cm ² で1cm \times 1cmの面積に照射後、現像処理後、得られたパターン像を100℃で1時間熱処理するとジエチレングリコールジビニルエーテルが後硬化することにより膜に屈折差が生	じ干渉縞が得られた。この場合はラジカル重合反応がまず生じ後にカチオン重合が起こるものと推察されるが反応メカニズムは明確でない。以上本発明は、カチオン重合反応とラジカル重合反応が共存するハイブリッド(複合)タイプの新しい可視光感光性組成物であり可視光(200~800nmの波長領域)で硬化や重合反応が起こる。

【0022】比較例1

実施例1のジ（ジエチルアミノ）ケトクマリン色素を含まない組成物を、実施例1同じ条件にてキセノンランプ照射した後、ジオキサンにて現像した結果すべて溶解してしまった。

【0023】

【発明の効果】本発明の感光性組成物は、200～450nmの紫外線波長に感応する感光組成物であり、ビニ

ルエーテルモノマー等のカチオン重合反応とビニルモノマーのラジカル重合反応が同時あるいは同じ系中で起こるハイブリッドタイプの新しい高感光性組成物である。このため、ラジカル反応とカチオン反応の反応性の違いをうまくコントロールすることにより後処理することにより粘着性と接着性を持つ接着剤や粘接着剤への応用や、エンボス加工の分野にも提供される。